

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001)

PCT

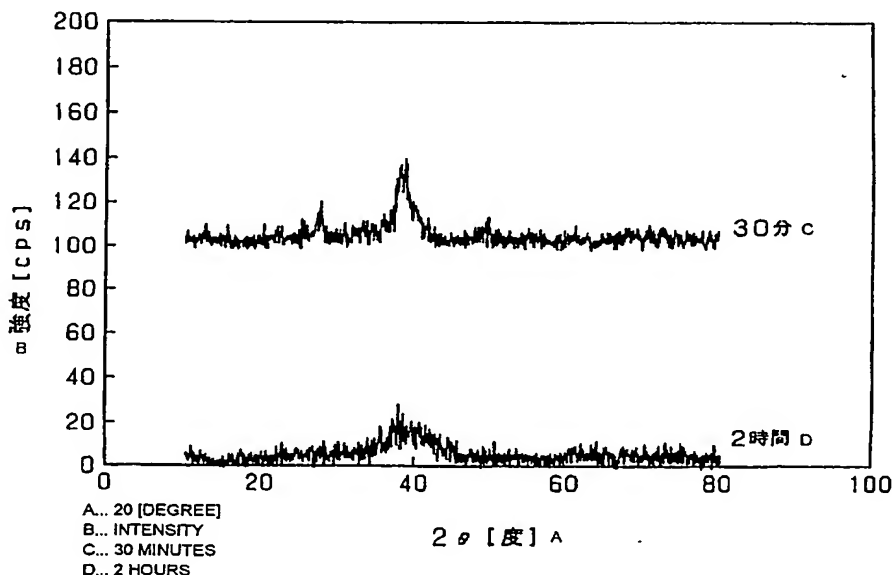
(10) 国際公開番号
WO 01/78167 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/38, 10/40
 (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02842
 (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2000-103039 2000 年 4 月 5 日 (05.04.2000) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
 器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
 TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市
 大字門真1006番地 Osaka (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新田芳明 (NITTA,
 Yoshiaki) [JP/JP]; 〒573-1122 大阪府枚方市西船橋
 (74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府
 大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka
 (JP).
 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
 DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
 添付公開書類:
 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary cell having a negative electrode which comprises core particles comprising a solid phase (A) and a coating layer comprising a solid phase (B) covering at least a part of the surface of the core particle, wherein the solid phase (A) comprises at least one element selected from the group consisting of silicon, tin and zinc, the solid phase (B) comprises a solid solution or an intermetallic compound containing an element constituting the solid phase (A) and at least one of the elements belonging to Groups 2 to 14 and exclusive of silicon, tin, zinc and carbon, and either the solid phase (A) or the solid phase (B) is amorphous. The nonaqueous electrolyte secondary cell has a high capacity and also is reduced with respect to irreversible capacity, while maintaining good cycle characteristics.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/78167 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PC7ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

高容量で、且つサイクル特性を維持しながら、より不可逆容量の小さい非水電解質二次電池を得るため、非水電解質二次電池を構成する負極活物質に、固相Aからなる核粒子と、前記核粒子の表面の少なくとも一部を覆う固相Bからなる被覆層とで構成された複合粒子を用いる。ここで、前記固相Aはケイ素、スズ及び亜鉛よりなる群から選択される少なくとも一種の元素を含み、前記固相Bは前記固相Aに含まれる構成元素と、ケイ素、スズ、亜鉛及び炭素を除く第2族～第14族元素よりなる群から選択された少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、さらに、前記固相A及び固相Bのいずれか一方は非晶質である。

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

近年、移動体通信機器および携帯電子機器などの主電源として利用されているリチウム二次電池は、高い起電力およびエネルギー密度などの優れた性能を有している。しかし、負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池においては、充電時に負極にデンドライトが析出し、このデンドライトが充放電を繰り返すことによりセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡が発生するおそれがあった。

また、析出したデンドライトは、その比表面積が大きいため、高い反応活性度を有する。そして、その表面が電解液中の溶媒と反応し、電子伝導性に欠いた固体電解質のような溶媒の分解生成物からなる界面皮膜を形成する。そのため、電池の内部抵抗が大きくなったり、負極表面に電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、信頼性が低く、サイクル寿命が短いという問題があった。

これに対し、現在、リチウム金属に替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用した電池が実用的に使用されている。通常、負極に炭素材料を用いた場合、充電反応においては炭素中にリチウムイオンが吸蔵されるため、金属リチウムは析出せず、デン

ドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は 372 mA h/g であり、これは、リチウム金属単体の理論容量の約 10% にすぎない。

そこで、リチウム二次電池の容量を高くするため、デンドライトによる内部短絡を起こすおそれがなく、かつ炭素材料よりも理論容量の高い負極材料の研究がなされている。例えば、鉄珪化物（特開平 5-159780 号公報）、遷移金属からなる非鉄金属の珪化物（特開平 7-240201 号公報）、ニッケル珪化物（特開平 8-153517 号公報）、マンガン珪化物（特開平 8-153538 号公報）、4B 族元素、P および Sb の少なくとも一つを含み、 CaF_2 型、 ZnS 型および AlLiSi 型のいずれかの結晶構造を有する金属間化合物からなる材料（特開平 9-63651 号公報）、Si または Sn と Fe または Ni との合金材料（特開平 10-162823 号公報）、Si、Sn および Zn などの少なくとも一つを含む金属間化合物（特開平 10-223221 号公報）、 $\text{M}_{(1-x)}\text{Si}_x$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$)（特開平 10-294112 号公報）、 MSi_x ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$)（特開平 10-302770 号公報）、Si または Sn などの相と、Si または Sn などを構成元素の一つとする金属間化合物からなる相とを共に含む粒子からなる材料（特開平 11-86853 号公報）を負極材料とすることが提案されている。また、欧州特許公開第 0883199 号公報には、ケイ素およびスズなどを構成元素として含む固相 A、ならびにケイ素およびスズなどと他の金属元素などとの固溶体または金属間化合物からなる固相 B を有する負極材料が提案されている。

しかし、上記のような炭素材料よりも高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような問題がある。

例えば、特開平 7-240201 号公報によれば、その実施例および

比較例に示された 1 サイクル目、50 サイクル目および 100 サイクル目の電池容量から、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料を用いた電池の充放電サイクル特性は、リチウム金属負極材料を用いた電池のそれと比較して改善されている。ところが、前記珪化物負極材料を用いた電池の電池容量は、天然黒鉛負極材料を用いた電池に比較して最大でも 12 % 程度しか増加していない。よって、前記公報には明記されていないが、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料の容量は黒鉛負極材料の容量に比べて大幅に増加していないと思われる。

また、特開平 9 - 6 3 6 5 1 号公報の実施例および比較例には、同公報記載の材料を負極に用いた電池は、Li - Pb 合金を負極に用いた電池に比べて改善された充放電サイクル特性を有しており、かつ黒鉛負極材料を負極に用いた電池よりも高い容量を有することが示されている。しかし、10 ~ 20 回の充放電サイクル後の放電容量の減少が著しく、最も良好と思われる Mg, Sn の放電容量も約 20 サイクル後には初期容量の約 70 % に減少する。Si および Sn を含む他の材料についても同様の問題があるといえる。

また、特開平 10 - 2 2 3 2 2 1 号公報においては、Si および Sn などを含む金属間化合物の結晶性を低減させたり、前記金属間化合物を非晶質にすることにより、サイクル特性の改善を図っている。しかし、100 サイクルまでの容量維持率が 70 % 以上保たれることが記載されているものの、実際に 200 サイクルまで充放電サイクルを繰り返すとその容量劣化率は著しかった。

これらに対して、特開平 11 - 8 6 8 5 3 号公報および欧州特許公開第 0 8 8 3 1 9 9 号公報に示された材料は、充放電サイクルに伴う構造変化の大きい Si および Sn などからなる相を充放電サイクルに伴う構造変化の小さい Ni Si、または Mg, Sn などからなる相で覆うことによ

り、著しく改善された充放電サイクル特性を有する。

しかし、上記材料は、初期の充放電に伴う不可逆容量が大きいという問題を有する。例えば、特開平11-86853号公報に記載されているように、 $Mg_{1-x}Si_x-Si$ 混相粉末の不可逆容量は初回充電容量の15%であり、他の材料も、例えば欧州特許公開第0883199号公報に記載されているように、10～20%程度の不可逆容量を有する。

しかも、高率充放電を行ったときは、これ以上に初期の不可逆容量が大きくなる。初回の充電容量に対する不可逆容量が大きい負極材料を用いた場合、充電時に正極から放出されたりチウムの一部が、何らかの理由で負極中に保持され続け、放電時においても完全に正極に戻ることができない状態が起こりやすくなる。このような状態が起こると、電池作動時に可動し得るリチウムイオンの数が制限され、結果として最大限の電池容量を有する電池を設計することが困難になる。すなわち、材料が本来的に有する高容量特性を十分に引き出すことが難しくなる。

一方、現在、実用化されている負極材料である黒鉛材料は、初期の不可逆容量は8%以下であり、その材料特性を活かして最大容量を有する電池を設計することが可能である。

そこで、本発明はこのような問題点を解決し、高い容量および優れたサイクル特性を有し、かつ、初期の初回充電容量に対する不可逆容量の比率の小さい負極活物質、ならびに容量の高い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、非水電解質、セパレータ、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な負極を具備し、前記負極が、固相Aからなる核粒子と、前記核粒子の表面の少なくとも一部を覆う固

相Bからなる被覆層とで構成された複合粒子からなる非水電解質二次電池であって、（１）前記固相Aが、構成元素としてケイ素、スズおよび亜鉛よりなる群から選択される少なくとも一種を含み、（２）前記固相Bが、前記固相Aに含まれる構成元素と、ケイ素、スズ、亜鉛および炭素を除く第２族～第１４族元素よりなる群から選択された少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、さらに、（３）少なくとも前記固相Aおよび固相Bのいずれか一方が非晶質であることを特徴とする非水電解質二次電池に関する。

図面の簡単な説明

図１は、本発明における負極材料である $\text{Sn-Ti}_x\text{Sn}_y$ のX線回折図である。

図２は、本発明の実施例における円筒型電池の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

従来技術における問題である初回の不可逆容量が生じる要因としては、種々の要因が考えられる。前記不可逆容量が生じるのは、初回充電時に吸蔵されるリチウムの量に応じて、粒子を構成する多結晶体中のそれぞれの組織を維持できないほどの体積変化が生じると、粒界を通しての電子伝導経路が断たれ、部分的な活性サイトの不活化を誘発することによって考えられる。したがって、このような活性サイトの電氣的孤立化を未然に抑止できれば、初回のリチウム吸蔵時での不可逆容量を発生させる要因となるリチウムのロスを最小限に止めることが可能になる。

そこで、本発明では、あらかじめ単一相からなる結晶子のサイズを極力微細化することにより、または他元素を用いて前記結晶子を部分的にディスオーダー化することにより、体積変化の影響を極小化させる非晶

質化組織を構成要素に取り入れているため、上記問題を解決し得るのである。

すなわち、本発明は、非水電解質、セパレータ、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な負極を具備し、前記負極が、固相 A からなる核粒子と、前記核粒子の表面の少なくとも一部を覆う固相 B からなる被覆層とで構成された複合粒子からなる非水電解質二次電池であって、(1) 前記固相 A が、構成元素としてケイ素、スズおよび亜鉛よりなる群から選択される少なくとも一種を含み、

(2) 前記固相 B が、前記固相 A に含まれる構成元素と、ケイ素、スズ、亜鉛および炭素を除く第 2 族～第 14 族元素よりなる群から選択された少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、さらに、(3) 少なくとも前記固相 A および固相 B のいずれか一方が非晶質であることを特徴とする非水電解質二次電池に関する。

そして、本発明の最大の特徴は、上記非水電解質二次電池を構成する負極において、前記複合粒子を構成する固相 A および固相 B の少なくとも一方が非晶質である点にある。

ここで、前記固相 A は、構成元素としてケイ素、スズおよび亜鉛よりなる群から選択される少なくとも一種を含む。

また、前記固相 B は、前記固相 A の構成元素であるケイ素、スズおよび亜鉛のいずれかと、ケイ素、スズ、亜鉛および炭素を除く第 2 族～第 14 族元素よりなる群から選択される少なくとも一種との固溶体、または金属間化合物からなる。

ここで、固相 A と固相 B の好ましい組み合わせを表 1 に例示する。

表 1

固相 A	固 相 B
Sn	Mg ₂ Sn、FeSn ₂ 、MoSn ₂ 、(Zn, Sn) 固溶体、 (Cd, Sn) 固溶体、(In, Sn) 固溶体、 (Pb, Sn) 固溶体、(Ti, Sn) 固溶体、 (Fe, Sn) 固溶体、または (Cu, Sn) 固溶体
Si	Mg ₂ Si、CoSi ₂ 、NiSi ₂ 、(Zn, Si) 固溶体、 (Ti, Si) 固溶体、(Al, Si) 固溶体、または (Sn, Si) 固溶体
Zn	Mg ₂ Zn ₁₁ 、VZn ₁₆ 、(Cu, Zn) 固溶体、 (Al, Zn) 固溶体、(Cd, Zn) 固溶体、または (Ge, Zn) 固溶体

つぎに、本発明における「非晶質」とは、CuK α 線を用いたX線回折法において2 θ 値が20°～40°に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものをいう。この場合、結晶性の回折線を有してもよい。また、結晶性の回折線を有する場合には、2 θ 値に対して最も強い回折強度が現れたピークの半値幅が0.6°以上であることが望ましい。このようなブロードな散乱帯またはピークの半値幅を示せば、複合粒子の固相Aおよび固相Bのいずれか一方のみが非晶質であっても、両方の相が非晶質であってもよい。なかでも、複合粒子全体が非晶質であることが望ましい。

この非晶質組織を持つ構成により、リチウムを取り込んだ合金相もしくはリチウムが挿入された相を極力微小化すること、または前記相の一部を他の元素でディスオーダー化することができ、さらには、それらの結晶方位をランダムに配向させることができ、初回のリチウム吸蔵時に

おける粒子全体の応力緩和が可能となる。このような点で、非晶質組織は、リチウム挿入時に結晶粒界での応力歪みや微細組織化を誘発し、活性サイトの孤立化を促す根元となる体積変化の影響力を潜在的により多く有する、単一相で比較的大きな結晶子サイズと明確な結晶方位を持つ結晶質系と異なる。

結晶質は、比較的大きな結晶子サイズや明確な結晶方位を有しているが、その結晶性の高さゆえにリチウム挿入時には単一相の結晶子内またはそれぞれの結晶子間でのリチウム吸蔵による組織変化が大きく、それぞれの結晶子を結ぶ粒界付近を中心に応力歪みを受けやすくなる。初回のリチウム吸蔵の充電深度に応じ、粒子を構成する多結晶体のそれぞれの組織が維持できないほどの体積変化が生じてくると、粒界を通して電子伝導の経路が断たれ、部分的な活性サイトの不活化を招く。これが初回の不可逆容量をもたらすと考えられる。

これに対し、本発明者らは、このような活性サイトの孤立化を未然に抑止できれば初回のリチウム吸蔵時における不可逆容量の要因となるリチウムのロスを最小限に止めることが可能になると考えた。そして、予め結晶子サイズを極微細化あるいは他元素による一部ディスオーダー化を加えることで体積変化の影響を小さく見積もる材料設計を鋭意検討し、非晶質化組織を構成要素として取り入れることを見出したのである。

本発明に用いられる正極または負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質または負極材料、導電剤および結着剤などを含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製できる。

本発明で用いられる負極材料は、非晶質である固相Aまたは固相Bを有する上記複合粒子からなる。

このような本発明の非晶質複合粒子の製造方法の一例を以下に述べる。非晶質化する前段階での複合粒子（前駆体）は固溶体または金属間化合

物からなるが、この前駆体は、構成元素を所定の比率で混合し、高温で溶融し、得られる溶融物を乾式噴霧法、ロール急冷法または回転電極法などで急冷および凝固させることによって得ることができる。その際、必要に応じて、粉碎および分級などにより粒子径を調節する。また、さらに必要に応じて、金属状態図におけるその前駆体の構成元素比率での固相線温度よりも低い温度で、前記前駆体を熱処理することにより、好ましい固溶体または金属間化合物の組織を有する複合粒子を得ることができる。

上記方法は、溶融物を急冷および凝固することにより、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部に固相Bを析出させて被覆し、前駆体を得るものである。その後の熱処理により、固相Aおよび固相Bそれぞれの相の均一性を高めて複合粒子を得ることができるが、熱処理をしなくても前駆体をそのまま複合粒子として用いることができる場合もある。なお、急冷および凝固の方法は、上記方法に限られるものではない。一般的に上記合成法では完全な非晶質を得ることが比較的困難で結晶質相を多く含むことがあるため、上記熱処理を行うのが好ましい。

また、固相Aからなる粉末の表面に、固相Bの構成元素から固相Aの構成元素を除いた元素からなる層を付着して、複合粒子前駆体を得、この前駆体を金属状態図における前記前駆体の構成元素比率での固相線温度よりも低い温度で熱処理し、本発明の複合粒子を得る。この熱処理により、固相A中の元素が、固相Aの表面に付着した層に拡散して、前記層に固相Bの組成をもたせる。

前記固相Aからなる粉末の表面に前記層を付着させて複合粒子前駆体を得る方法は、特に限定はされないが、例えばメッキ法およびメカニカルアロイング法などがあげられる。メカニカルアロイング法においては、複合粒子前駆体を熱処理をせずにそのまま複合粒子として用いることも

可能である。

なお、このような複合粒子を製造する過程においても結晶質相を取り除くことは困難である。そこで、こうして得られた複合粒子前駆体をさらに非晶質化させて本発明の複合粒子を得るため、グラインディングまたはミリングなどを繰り返し行うことにより、組織を微細化したり、またはメカノケミカル効果による微小部分に不定比組成の合金相を等方的に配置することができる。なお、複合粒子前駆体を作製せず、所望の出発原料系の金属粉末を所定の組成で処理することによっても直接上記の非晶質化複合粒子を得ることが可能である。

本発明における負極用導電剤は、電子伝導性を有すれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛および膨張黒鉛などのグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラックおよびサーマルブラックなどのカーボンブラック、炭素繊維および金属繊維などの導電性繊維、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に混合して用いることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックおよび炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、負極材料（上記複合粒子）の1～50重量％であるのが好ましく、特に1～30重量％であるのが好ましい。また本発明の負極材料はそれ自身電子伝導性を有するため、導電剤を添加しなくても電池として機能させることは可能である。

本発明に用いられる負極用結着剤は、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエ

ンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、
テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体

(F E P)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E 樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E)、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体

(E C T F E)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体およびその (N a⁺) イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体およびその (N a⁺) イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体およびその (N a⁺) イオン架橋体、ならびにエチレンーメタクリル酸メチル共重合体およびその (N a⁺) イオン架橋体などをあげることができる。これらをそれぞれ単独で、または任意に混合して用いることができる。

またこれらの結着剤の中でより好ましいものは、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレンーアクリル酸共重合体およびその (N a⁺) イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体およびその (N a⁺) イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体およびその (N a⁺) イオン架橋体、ならびにエチレンーメタクリル酸メチル共重合体およびその (N a⁺) イオン架橋体である。

本発明における負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば用いることができる。かかる負極

用集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンおよび導電性樹脂などの他、銅またはステンレス鋼の表面をカーボンまたはニッケルで処理して得られる複合材料などがあげられる。特に、銅または銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもでき、また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体および繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb およびBのうち少なくとも一種、 $x=0 \sim 1.2$ 、 $y=0 \sim 0.9$ 、 $z=2.0 \sim 2.3$)などがあげられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、ならびにシェブレル相化合物などの他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明で使用される正極用導電剤としては、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）および人造黒鉛などのグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブ

ラック、ファーネスブラック、ランプブラックおよびサーマルブラックなどのカーボンブラック、炭素繊維および金属繊維などの導電性繊維、フッ化カーボンおよびアルミニウムなどの金属粉末、酸化亜鉛およびチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー、酸化チタンなどの導電性金属酸化物ならびにポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に混合して用いることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛およびアセチレンブラックが特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料の1～50重量%であるのが好ましく、特に1～30重量%であるのが好ましい。カーボンまたはグラファイトを用いる場合は、2～15重量%が特に好ましい。

本発明に用いられる正極用結着剤としては、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチル

ビニルエーテル—テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン—アクリル酸共重合体およびその(Na⁺)イオン架橋体、エチレン—メタクリル酸共重合体およびその(Na⁺)イオン架橋体、エチレン—アクリル酸メチル共重合体およびその(Na⁺)イオン架橋体、ならびにエチレン—メタクリル酸メチル共重合体およびその(Na⁺)イオン架橋体などをあげることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料はポリフッ化ビニリデン(PVDF)およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。

本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。かかる正極用集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素および導電性樹脂などの他に、アルミニウムまたはステンレス鋼の表面をカーボンまたはチタンで処理したものなどがあげられる。特に、アルミニウムおよびアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群および不織布体の成形体などがあげられる。厚みは、特に限定されないが、1～500μmのものが用いられる。

電極合剤には、導電剤および結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤およびその他の各種添加剤を含ませることができる。フィラーとしては、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤の0～

30重量％に相当する量であるのが好ましい。

本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

本発明に用いられる非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）およびビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチルおよびプロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、 γ -ブチロラクトンなどの γ -ラクトン、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 2-ジエトキシエタン（DEE）およびエトキシメトキシエタン（EME）などの鎖状エーテル、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシドおよびN-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒などをあげることができ、これらをそれぞれ単独で、または任意に混合して用いることができる。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒または環状カーボネートと鎖状カーボネートおよ

び脂肪族カルボン酸エステルとの混合溶媒を用いるのが好ましい。

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムおよびイミドなどをあげることができ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。なかでも、特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

本発明における特に好ましい非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、支持塩として LiPF_6 を含む電解液である。電池内に添加する電解質の量は、特に限定されないが、正極材料および負極材料の量ならびに電池のサイズによって適宜選択すればよい。非水溶媒に溶解させる支持電解質の量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

また、電解液の他に、つぎのような固体電解質も用いることができる。固体電解質は、無機固体電解質と有機固体電解質に分類される。無機固体電解質としては、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4 - (1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_3$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ならびにこれらの誘導体、混合物およ

び複合体などのポリマー材料が有効である。

さらに、放電容量や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩およびエチレングリコールジアシルキルエーテルなどをあげることができる。

本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度、所定の機械的強度、および絶縁性を有する微多孔性薄膜を用いる。また、一定温度以上で孔が閉塞し、抵抗が上昇する機能を持つものが好ましい。耐有機溶剤性および疎水性の観点から、ポリプロピレン、ポリエチレンもしくはこれらの混合物などのオレフィン系ポリマーからなるシート、織布または不織布、ガラス繊維などからなるシート、不織布または織布などが用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正極材料、負極材料、結着剤および導電剤などが透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

また、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたポリマー材料を、正極合剤および負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極および負極とそれぞれ一体化させた電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型、電気自動車などに用いる大型のものなどいずれであってもよい。

また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

(1) 負極材料の製造方法

表 2 に、本実施例で用いた負極材料（複合粒子 a ~ v）の固相 A および固相 B の組成（単体元素、金属間化合物または固溶体）、原材料混合比率（原子%）、熔融温度および固相線温度を示す。本実施例の具体的な製造方法を以下に説明する。

負極材料を構成する各元素からなる粉体またはブロックを、表 2 に示す混合比率で溶解槽に投入し、表に示す熔融温度で溶解し、得られた熔融物をロール急冷法で急冷および凝固させ、凝固物を得た。続いて、その凝固物を、表 2 に示す固溶体または金属間化合物の固相線温度より 10℃ ~ 50℃ 程度低い温度で、不活性雰囲気下で 20 時間熱処理を行った。この熱処理品を遊星ボールミル容器中に加えた後、15 G かかるように駆動モータの回転数を 3700 rpm に設定し、直径 15 mm のステンレスボールを用い、30 分間または 2 時間メカニカルグライディングを実施した。その後、篩で分級することにより 45 μm 以下の粒子にした複合粒子 a1 ~ v1（メカニカルグライディング 30 分間）

および複合粒子 a 2 ~ v 2 (メカニカルグライディング 2 時間) を得た。これらの複合粒子を電子顕微鏡で観察した結果、固相 A からなる核粒子の表面の全面または一部が固相 B によって被覆されていることが確認できた。

また、メカニカルグライディング処理を行う前の複合粒子は、X 線回折より、シャープなピークを有する結晶性の材料であることが確認できた。図 1 に、メカニカルグライディング処理を施した複合粒子 e の X 線回折図を示す。図 1 からわかるように、メカニカルグライディング処理を 30 分間行くとピークがブロードになり始め、結晶質状態が崩れる。しかし、この段階ではまだ結晶質の状態は保持されている。一方、メカニカルグライディング処理を 2 時間行くと、各特性ピークは完全に崩壊し、結晶の指数付けが不可能な状態、すなわち非晶質状態に変化していることがわかる。他の複合粒子 a ~ v についても同様の変化が確認できた。

また、動径分布を調べたところ、各元素が無秩序な周期性を持つ非晶質を形成しているのではなく、結晶子または結晶粒界が微細化または微結晶化されて非晶質状態を形成していることが確認できた。これは、固相 A および固相 B の少なくとも一方が結晶微細化された非晶質相を形成していることを示すものである。

表 2

複合粒子	固相A	固相B	熔融温度 (°C)	固相線温度 (°C)	原料混合比 (原子%)
a	Sn	Mg ₂ Sn	770	204	Sn:Mg=50:50
b	Sn	FeSn ₂	1540	513	Sn:Fe=70:30
c	Sn	MoSn ₂	1200	800	Sn:Mo=70:30
d	Sn	Cu ₆ Sn ₅	1085	227	Sn:Cu=50:50
e	Sn	Ti ₆ Sn ₅	1670	231	Sn:Ti=50:50
f	Sn	Zn, Sn固溶体	420	199	Sn:Zn=90:10
g	Sn	Cd, Sn固溶体	232	133	Sn:Cd=95:5
h	Sn	In, Sn固溶体	235	224	Sn:In=98:2
i	Sn	Sn, Pb固溶体	232	183	Sn:Pb=80:20
j	Si	Mg ₂ Si	1415	946	Si:Mg=70:30
k	Si	CoSi ₂	1495	1259	Si:Co=85:15
l	Si	NiSi ₂	1415	993	Si:Ni=69:31
m	Si	TiSi ₂	1670	1330	Si:Ti=87:13
n	Si	Si, Zn固溶体	1415	420	Si:Zn=50:50
o	Si	Si, Al固溶体	1415	577	Si:Al=40:60
p	Si	Si, Sn固溶体	1415	232	Si:Sn=50:50
q	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	650	364	Zn:Mg=92.2:7.8
r	Zn	Cu, Zn固溶体	1085	425	Zn:Cu=97:3
s	Zn	VZn ₁₆	700	420	Zn:V=94:6
t	Zn	Zn, Cd固溶体	420	266	Zn:Cd=50:50
u	Zn	Zn, Al固溶体	661	381	Zn:Al=90:10
v	Zn	Zn, Ge固溶体	938	394	Zn:Ge=97:3

(2) 円筒型電池の製造方法

図2に、本実施例で作製した円筒型電池の縦断面図を示す。図2に示す円筒形電池は、耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工して得られた電池ケース1、安全弁を設けた封口板2、絶縁パッキング3を具備する。極板群4は、正極板5および負極板6をセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回することによって形成され、電池ケース1内に収納されている。そして、上記正極板5から引き出された正極リード5aが封口板2に接続され、負極板6から引き出された負極リード6aが電池ケース1の底部に接続されている。また、絶縁リング8が極板群4の上部および下部のそれぞれに設けられている。

負極板6は、得られた上記負極材料（複合粒子）75重量部、導電剤である炭素粉末20重量部および結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂5重量部を混合し、得られた混合物を脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを得、このスラリーを銅箔からなる負極集電体上に塗布、乾燥後、圧延して作製した。

一方、正極板5は、コバルト酸リチウム粉末85重量部、導電剤である炭素粉末10重量部および結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂5重量部を混合し、得られた混合物を脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

また、非水電解液としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1：1の混合溶媒に、 $LiPF_6$ を1.5モル／リットルの濃度になるように溶解したものを使用した。

正極板5と負極板6を、セパレータ7を介して渦巻状に巻回し、直径18mm、高さ65mmの電池ケースに収納した。そして、上記電解液を極板群4に注入した後、電池を密閉封口し、試験電池とした。

以上のようにして、表 3 に示す複合粒子 a 1 ～ v 1 および a 2 ～ v 2 を負極に用いた電池 a 1 ～ v 1 および a 2 ～ v 2 を作製した。

これらの電池を 0.6 A の定電流で、まず 4.1 V になるまで充電した後、2 A の定電流で 2.0 V になるまで放電し、1 サイクル目の不可逆容量 $((1 - \text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100 \%)$ を測定した。その結果を表 3 に示す。なお、試験は 20℃ の恒温槽の中で行った。

表 3

電池	固相A	固相B	メカニカル グライディング 30分間 不可逆容量(%)	メカニカル グライディング 2時間 不可逆容量(%)	未処理 (%)
a	Sn	Mg ₂ Sn	32	16	39
b	Sn	FeSn ₂	33	14	39
c	Sn	MoSn ₂	32	14	38
d	Sn	Cu ₆ Sn ₅	34	18	40
e	Sn	Ti ₆ Sn ₅	31	15	38
f	Sn	Zn, Sn固溶体	32	17	38
g	Sn	Cd, Sn固溶体	33	16	37
h	Sn	In, Sn固溶体	33	16	38
i	Sn	Sn, Pb固溶体	34	16	39
j	Si	Mg ₂ Si	34	15	38
k	Si	CoSi ₂	34	16	37
l	Si	NiSi ₂	35	16	37
m	Si	TiSi ₂	35	17	38
n	Si	Si, Zn固溶体	34	15	37
o	Si	Si, Al固溶体	37	16	39
p	Si	Si, Sn固溶体	35	17	37
q	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	38	16	38
r	Zn	Cu, Zn固溶体	38	17	38
s	Zn	VZn ₁₆	37	18	37
t	Zn	Zn, Cd固溶体	39	14	38
u	Zn	Zn, Al固溶体	36	16	37
v	Zn	Zn, Ge固溶体	37	17	39

表 3 からわかるように、グラインディング処理を加えることで不可逆容量は減少する傾向を示した。処理時間を 0.5 時間から 2 時間に延長することで図 1 に示した X 線回折図で確認される非晶質化現象を反映するように活物質粒子の一部または大部分が結晶質から非晶質組織または微結晶化組織へ変化することで特性改善が図られたと考えられる。

表には示さなかったが、放電容量は電池 a 2 ~ v 2 のいずれも、黒鉛などの炭素負極を用いた場合よりも 30 % 以上高い容量を示し、かつ 100 サイクル経過時の容量は、黒鉛など炭素系負極で構成した場合とほぼ同様の減少率を示した。

なお、本実施例で用いた負極材料においては、固相 A を S n で構成した場合、固相 B を構成する 2 族元素として M g、遷移元素として F e、T i、C u および M o、12 族元素として Z n および C d、13 族元素として I n、14 族元素として P b を用いた。しかし、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。

また、固相 A を S i で構成した場合、固相 B を構成する 2 族元素として M g、遷移元素として C o、T i および N i、12 族元素として Z n、13 族元素として A l、14 族元素として S n を用いた。しかし、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。

また、固相 A を Z n で構成した場合、固相 B を構成する 2 族元素として M g、遷移元素として C u および V、12 族元素として C d、13 族元素として A l、14 族元素として G e を用いた。しかし、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。

また負極材料を構成元素の混合比率については、特に限定されず、得られる負極材料が 2 つの相を有する複合粒子であり、1 相（固相 A）が主に S n、S i、Z n を主体とした相で、もう一つ別の相（固相 B）がその周りを一部または全部を被覆し、かつ 2 つの相の少なくとも一方が

非晶質であればよい。このような条件を満たすのであれば、仕込む元素の比は特に限定されない。

さらに、固相Aは、Sn、SiまたはZnのみだけではなく、これら以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、CoおよびPなどの元素が微量に含んでいてもよい。また、固相Bは、表2に示した固溶体または金属間化合物のみからなるだけではなく、それぞれの各固溶体、金属間化合物を構成している元素やそれ以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、CoおよびPなどの元素を微量に含んでいてもよい。

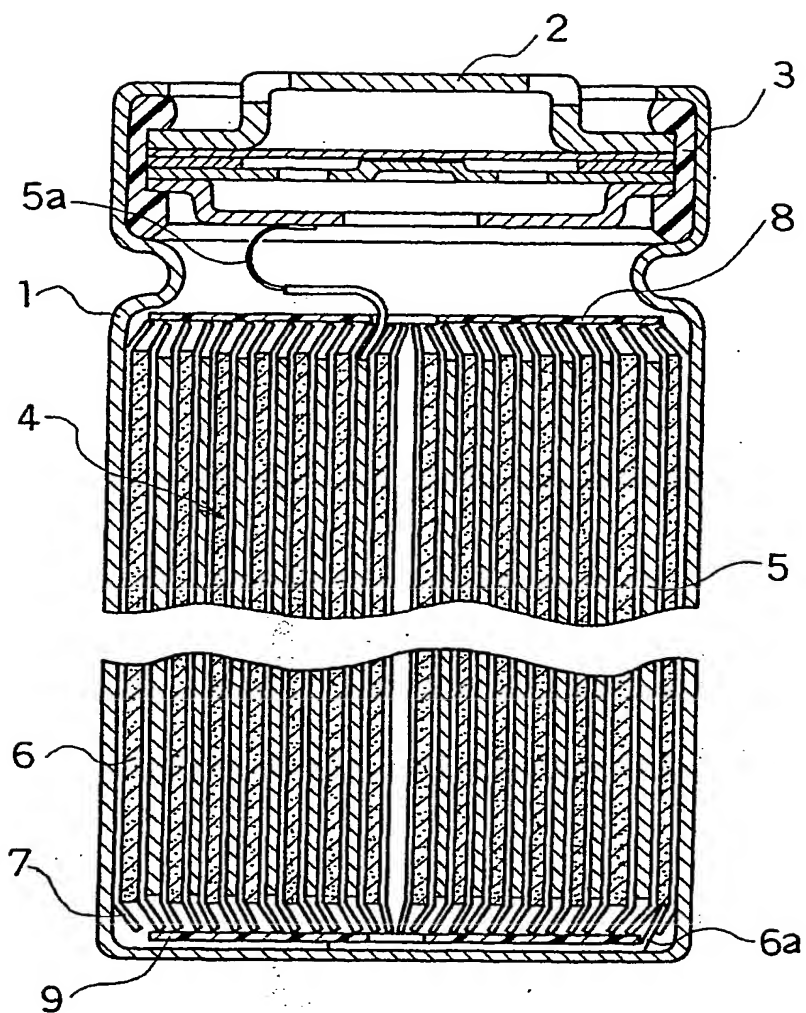
産業上の利用の可能性

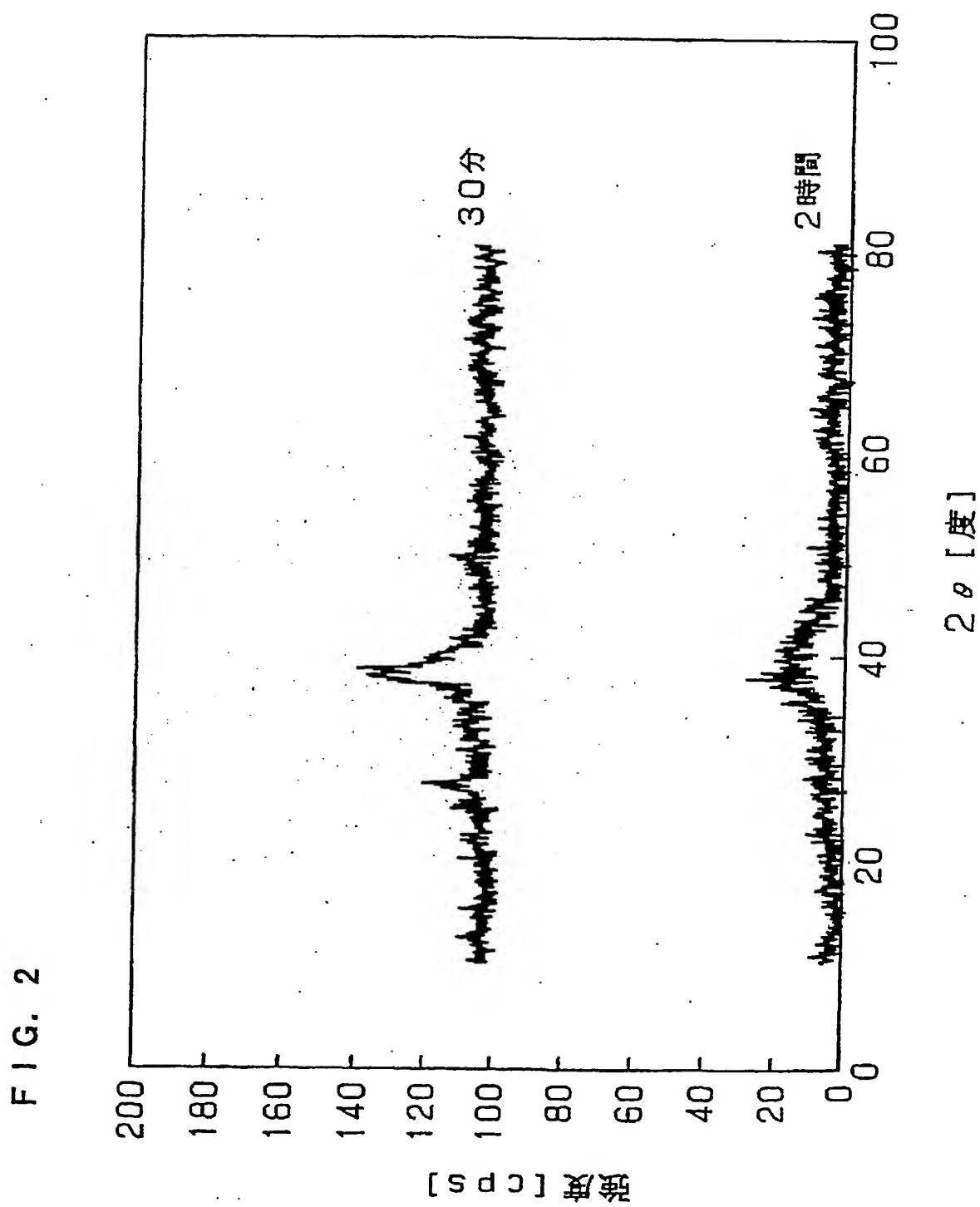
以上のように、本発明によれば、高容量で、かつサイクル特性を維持しながら、より不可逆容量の小さい非水電解質二次電池が得られる。

請 求 の 範 囲

1. 非水電解質、セパレータ、リチウムの吸蔵・放出が可能な正極、およびリチウムの吸蔵・放出が可能な負極を具備し、前記負極が、固相 A からなる核粒子と、前記核粒子の表面の少なくとも一部を覆う固相 B からなる被覆層とで構成された複合粒子からなる非水電解質二次電池であって、(1) 前記固相 A が、構成元素としてケイ素、スズおよび亜鉛よりなる群から選択される少なくとも一種を含み、(2) 前記固相 B が、前記固相 A に含まれる構成元素と、ケイ素、スズ、亜鉛および炭素を除く第 2 族～第 14 族元素よりなる群から選択された少なくとも一種の元素とを含む固溶体または金属間化合物からなり、さらに、(3) 少なくとも前記固相 A および固相 B のいずれか一方が非晶質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

FIG. 1





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M 4/38
H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M 4/38
H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS (amorphousness + crystallinity) * (alloy + solid solution +
intermetallic compound)*battery (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 2000-30703, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 28 January, 2000 (28.01.00), page 2, Column 1, line 1 to Column 2, line 6; page 11, Column 19, line 27 to page 12, lines 21, 6; page 17, Column 32, lines 35 to 46 (Family: none)	1
Y	JP, 10-223221, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 August, 1998 (21.08.98), page 2, Column 1, lines 1 to 14; page 3, Column 3, line 44 to page 4, Column 5, line 1; page 6, table 1; page 6, Column 9, line 32 to page 7, Column 11, line 8 (Family: none)	1
Y	JP, 7-296812, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 10 November, 1995 (10.11.95), page 2, Column 2, lines 6 to 45 (Family: none)	1
Y	JP, 63-13267, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 20 January, 1988 (20.01.88), page 1, lower left column, lines 5 to 14; page 2, lower left column, line 4 to page 3, upper left	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2001 (11.06.01)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2001 (19.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	column, line 12; page 5, upper right column, lines 1 to 4 (Family: none) JP, 2001-102052, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.) 13 April, 2001 (13.04.01), page 6, Column 10, line 45 to page 7, Column 11, line 49 (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/38
H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/38
H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS (ヒョウシツテイグシヨウ)*(コウキンコヨクタイキンゾクカンコウワツ)*テンチ

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2000-30703, A (松下電器産業株式会社) 28. 1月, 2000 (28. 01. 00) 第2頁、第1欄、第1行-第2欄、第6行、及び、 第11頁、第19欄、第27行-第12頁、第21行、第6行、 及び、第17頁、第32欄、第35-46行 (ファミリーなし)	1
Y	JP, 10-223221, A (旭化成工業株式会社) 21, 8月, 1998 (21. 08. 98) 第2頁、第1欄、第1-14行、及び、	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 06. 01

国際調査報告の発送日

19.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	第3頁、第3欄、第44行—第4頁、第5欄、第1行、及び、 第6頁、表1、及び、 第6頁、第9欄、第32行—第7頁、第11欄、第8行 (ファミリーなし)	
Y	J P, 7-296812, A (三菱電線工業株式会社) 10, 11月, 1995 (10. 11. 95) 第2頁、第2欄、第6-45行 (ファミリーなし)	1
Y	J P, 63-13267, A (日立マクセル株式会社) 20, 1月, 1988 (20. 01. 88) 第1頁、左下欄、第5-14行、及び、 第2頁、左下欄、第4行—第3頁、左上欄、第12行、及び、 第5頁、右上欄、第1-4行 (ファミリーなし)	1
EX	J P, 2001-102052, A (松下電器産業株式会社) 13, 4月, 2001 (13. 04. 01) 第6頁、第10欄、第45行—第7頁、第11欄、第49行 (ファミリーなし)	1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.